

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238629

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C08F220/18
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-041297

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.2002

(72)Inventor : ARITA YASUSHI

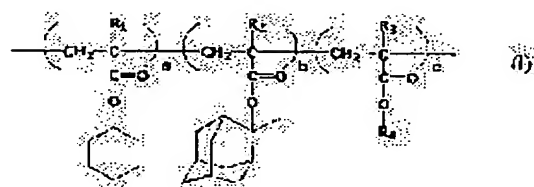
(54) POLYMER FOR CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTORESIST AND PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer for a chemically amplified photoresist suitable for an ArF excimer laser and a photoresist composition.

SOLUTION: The polymer for a chemically amplified photoresist is represented by general formula (I).

General formula (I) shows a copolymer formed by copolymerizing two monomer components having the numbers of units of (a) and (b), respectively, or by copolymerizing three monomer components having the number of units of (a), (b), and (c), respectively, wherein the bonding state of the two or three monomer components may be either at random or in block. In general formula (I), R1, R2 and R3 are each a hydrogen atom or a methyl group which may be either the same as or different from each other. R4 is any of a hydrogen atom, 1-12C alkyl group, cyclic alkyl group, alkoxyalkyl group, cyclic ether group and cyclic ester group and may be alone or a mixture of two or more kinds of groups. The $a/(a+b+c)$ is 0.2-0.8, $b/(a+b+c)$ is 0.05-0.5 and $c/(a+b+c)$ is 0-0.5.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238629

(P2003-238629A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 220/18		C 0 8 F 220/18	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-41297(P2002-41297)

(22)出願日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 有田 靖

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

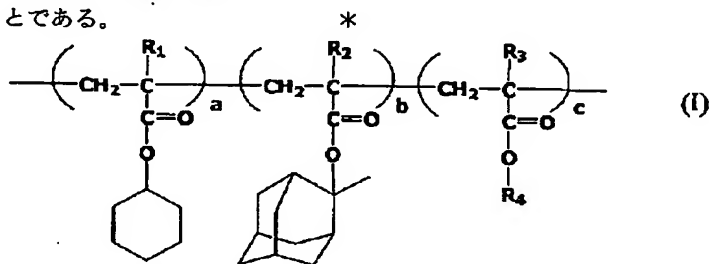
(54)【発明の名称】 化学増幅型フォトレジスト用ポリマー及びフォトレジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、ArFエキシマ光に適した化学増幅型フォトレジスト用ポリマーおよびフォトレジスト組成物を提供することである。

*【解決手段】 本発明は、一般式(I)で表される化学増幅型フォトレジスト用ポリマーである。

【化1】



一般式(I)は、ユニット数a、bで表される2種類のモノマー成分、あるいはユニット数a、b、及びcで表される3種類のモノマー成分が共重合したポリマーを表し、前記2種類もしくは3種類のモノマー成分の結合状態は、ランダムであってもブロックであってもよい。一般式(I)中、R₁、R₂、R₃は、水素原子またはメチル基のいずれかを表し、それぞれ同一であっても異なっ

ていてもよい。R₄は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基、環状エーテル基及び環状エステル基のいずれかを表し、単独でも2種以上を混合してもよい。

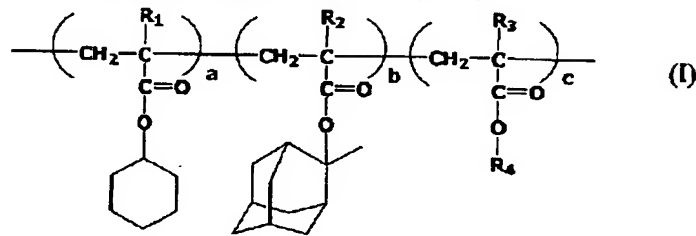
a/(a+b+c)は0.2~0.8、b/(a+b+c)は0.05~0.5、c/(a+b+c)は0~0.5である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表される化学増幅型フォ*

*トレジスト用ポリマー。

【化1】



一般式(I)は、ユニット数a、bで表される2種類のモノマー成分、あるいはユニット数a、b、及びcで表される3種類のモノマー成分が共重合したポリマーを表し、前記2種類もしくは3種類のモノマー成分の結合状態は、ランダムであってもブロックであってもよい。一般式(I)中、R₁、R₂、R₃は、水素原子またはメチル基のいずれかを表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。R₄は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基、環状エーテル基及び環状エステル基のいずれかを表し、

単独でも2種以上を混合してもよい。
a/(a+b+c)は0.2~0.8、b/(a+b+c)は0.05~0.5、c/(a+b+c)は0~0.5である。

【請求項2】 前記化学増幅型フォトレジスト用ポリマーが、GPC測定による数平均分子量(Mn)が1000~100000であり、かつ、分散度(Mw/Mn)が1.0より大きく2.0以下である請求項1に記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー。

【請求項3】 前記化学増幅型フォトレジスト用ポリマーが、ATRP法(リビングラジカル重合法)により得られたものである請求項1または2に記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー

【請求項4】 前記化学増幅型フォトレジスト用ポリマーが、ブロックポリマーである請求項1ないし3のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー。

【請求項5】 下記(X)~(Z)を必須成分として含有する化学増幅型フォトレジスト組成物。

(X) 請求項1ないし4のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー、(Y) 光の作用により酸を発生する化合物、及び(Z) (X)、(Y) 及び(Z)を溶解する溶媒。

【請求項6】 前記(Y) 光の作用により酸を発生する化合物が、前記(X) 化学増幅型フォトレジスト用ポリマー100重量部に対して1~20重量部である請求項5に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、化学増幅型フォトレジスト用ポリマーおよびフォトレジスト組成物に関す

る。

【0002】

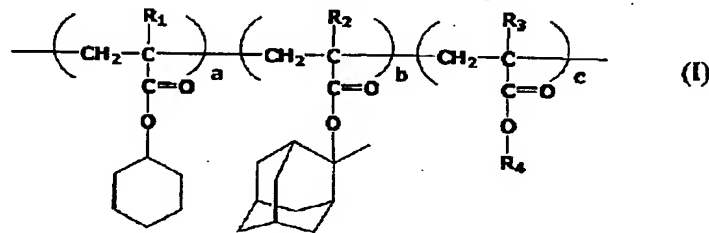
【従来の技術】 一般にポジ型フォトレジストには、ナフトキノンジアジド化合物等のキノンジアジド基を有する感光剤とアルカリ可溶性樹脂(例えば、ノボラック型フェノール樹脂)が用いられている。このような組成を有するポジ型フォトレジストは、アルカリ溶液による現像によって高い解像力を示し、IC、LSI等の半導体製造、LCDなどの回路基材の製造に利用されている。また、ノボラック型フェノール樹脂は芳香環を多く有する構造のため、露光後のプラズマドライエッチングに対して、高い耐ドライエッチング性および耐熱性を有している。これまでノボラック型フェノール樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤とを含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.3μm~2μm程度までの線幅加工において大きな成果を挙げてきた。

【0003】 しかし、近年、半導体の高集積化の要求が年々高まるにつれ、より細い線幅の加工が必要となり、光源としてより波長の短いKrF、ArF、F₂などのエキシマ光の使用が検討されている。これらの光は、各々248nm、193nm、157nmの波長の光であり、フェノール樹脂は、それ自体が有する芳香環による光の吸収により透明度が劣り、光がレジスト底部まで到達しにくい。そのため、レジスト底部での露光量が低下するため、現像後にテーパー等のついた不良パターンしか得られなかった。そこで、KrF用ではポリヒドロキシスチレン、ArF用ではアクリル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、F₂用ではフッ素系樹脂などをベース樹脂に用いて、光酸発生剤から発生する酸を触媒に利用した化学増幅システムが適用検討されている。

【0004】 KrFエキシマ光には、主にポリヒドロキシスチレンの適用が検討され、実用化が進められている。しかしながら、さらなる半導体の高集積化に向けた検討が進められており、さらに波長の短いArFエキシマ光を適用する必要が発生した。その場合、ポリヒドロキシスチレンでは全く透明度がないため使用できず、新たにアクリル系樹脂、シクロオレフィン系樹脂などの適用検討が進められている。フォトレジスト用樹脂としてアクリル系樹脂は、透明性や感度などの点において優れているが、耐ドライエッチング性に劣る欠点がある。

シクロオレフィン系樹脂であるノルボルネン/無水マレイン酸樹脂を用いた場合は、耐ドライエッチング性、耐熱性などにおいては優れているが、ArF波長(193nm)領域での透明性、露光部と非露光部のアルカリ現像液への溶解速度差(溶解コントラスト/解像度)などにおいては不十分である。また、シクロオレフィン系ポリマーにアクリル系モノマーを共重合させたハイブリッド型のポリマーも検討されているが、ArFエキシマ光用フォトレジストの要求特性すべてを満足するポリマーは、いまだに見出されていないのが実状である。

【0005】



一般式(I)は、ユニット数a、bで表される2種類のモノマー成分、あるいはユニット数a、b、及びcで表される3種類のモノマー成分が共重合したポリマーを表し、前記2種類もしくは3種類のモノマー成分の結合状態は、ランダムであってもブロックであってもよい。一般式(I)中、R₁、R₂、R₃は、水素原子またはメチル基のいずれかを表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。R₄は、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシアルキル基、環状エーテル基及び環状エステル基のいずれかを表し、単独でも2種以上を混合してもよい。

a/(a+b+c)は0.2~0.8、b/(a+b+c)は0.05~0.5、c/(a+b+c)は0~0.5である。

(2) 前記化学増幅型フォトレジスト用ポリマーが、GPC測定による数平均分子量(Mn)が1000~10000であり、かつ、分散度(Mw/Mn)が1.0より大きく2.0以下である上記(1)に記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー。

(3) 前記化学増幅型フォトレジスト用ポリマーが、ATRP法(リビングラジカル重合法)により得られたものである上記(1)または(2)に記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー

(4) 前記化学増幅型フォトレジスト用ポリマーが、ブロックポリマーである上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー。

(5) 下記(X)~(Z)を必須成分として含有する化学増幅型フォトレジスト組成物。

(X) 上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー、(Y) 光の作用により酸を発生する化合物、及び(Z) (X)、(Y) 及び

*【発明が解決しようとする課題】本発明は、ArFエキシマ光に適した解像度、耐熱性、耐ドライエッチング性、感度、透明性に優れた化学増幅型フォトレジスト用ポリマーおよびフォトレジスト組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような目的は、以下(1)~(6)の本発明により達成される。

(1) 一般式(I)で表される化学増幅型フォトレジスト用ポリマー。

【化2】

(Z)を溶解する溶媒。

(6) 前記(Y)光の作用により酸を発生する化合物が、前記(X)化学増幅型フォトレジスト用ポリマー100重量部に対して1~20重量部である上記(5)に記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、化学増幅型フォトレジスト用ポリマー及びフォトレジスト組成物に関するものである。まず、本発明の化学増幅型フォトレジスト用ポリマーについて説明する。

【0008】(X) 化学増幅型フォトレジスト用ポリマー

本発明の化学増幅型フォトレジスト用ポリマー(以下、「ポリマー」という)は、一般式(I)で表されるように、シクロヘキシル(メタ)アクリレート(以下、「Aユニット」という)、2-メチルアダマンチル(メタ)アクリレート(以下、「Bユニット」という)、(メタ)アクリレート化合物及び又は(メタ)アクリル酸化合物(以下、「Cユニット」という)の3種類のモノマー成分のうち、AユニットとBユニットの2種類、あるいは全3種のユニットが共重合した構造を有するものである。

【0009】本発明のポリマーにおけるAユニットとは、一般式(I)においてユニット数「a」で表されるシクロヘキシルアクリレート又はシクロヘキシルメタクリレートであり、これらは単独または混合使用することができる。Aユニットの含有率(a/(a+b+c))は0.2~0.8であり、さらに好ましくは、0.3~0.7である。これにより、フォトレジスト用溶媒への溶解性、耐ドライエッチング性などを向上させることができる。

【0010】また、本発明のポリマーにおけるBユニットは、一般式(1)においてユニット数「b」で表される2-メチルアダマンチルアクリレート又は2-メチルアダマンチルメタクリレートであり、これらは単独または混合使用することができる。Bユニットの含有率($b/(a+b+c)$)は0.05~0.5であり、さらに好ましくは、0.1~0.5である。これにより、耐熱性及び耐ドライエッチング性の向上、高解像度化、高感度化を図ることができる。

【0011】そして、本発明のポリマーにおけるCユニットは、一般式(1)においてユニット数「c」で表されるアクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリル酸及びメタアクリル酸であり、これらは単独又は混合使用することができる。Cユニットの一例としては、一般式(1)におけるR₄が、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基などのアルコキシアルキル基、シクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、ノルボニル基などのシクロアルキル基、テトラヒドロピラニル基などの環状エーテル基、γ-ブチロラクトニル基、メバロニックラクトニル基などの環状エステル基が挙げられる。これらは、フォトレジストの要求特性などにより、1種または2種以上を適切な比率で混合使用できる。これらの中でも、R₄が水素原子、tert-ブチル基、ノルボニル基、メバロニックラクトニル基であることが特に好ましい。Cユニットは、Aユニット及びBユニットとして用いるモノマー成分の種類、後述するフォトレジスト組成物の配合、あるいは露光、現像といった処理条件などにより、必要に応じて含有率($c/(a+b+c)$)で最大0.5まで用いることができる。これにより、フォトレジストの感度、密着性などの特性を調整することができる。一般式(1)で表されるポリマーにおいては、Cユニットは必須成分ではなく、Aユニット及びBユニットのみからなるポリマーでもよいが、Cユニットを導入して特性の調整を行う場合は、前記含有率で0.01~0.5とすることが好ましく、さらに好ましくは0.03~0.45である。なお、本発明のポリマー中の前記各ユニットの比率は、重合反応開始時の各ユニットモノマーの仕込み量と、重合反応終了後の反応液中に残存する各ユニットモノマーの濃度をガスクロマトグラフィーで測定した値とから算出したものである。

【0012】本発明のポリマー中における前記各ユニットの結合状態については特に限定されない。すなわち、前記2種類ないし3種類のユニットが規則性をもたずに結合したランダムポリマーであってもよいし、あるユニットが連続してブロックポリマー状の結合となっている部分を有していてもよい。ポリマーを合成する際には、原料となるモノマーを一括で仕込んで反応させることが一般的であるが、各モノマーを逐次に添加することによ

り、各ユニット成分がブロック状に結合したブロックポリマーを得ることができる。これにより、フォトレジストの感度、解像度をより向上させることができる。上記いずれの場合も、2種類ないし3種類のユニットが前記構造および保護基を有し、所定の比率で結合してポリマーを形成していれば構わない。

【0013】本発明のポリマーの分子量は特に限定されないが、数平均分子量(M_n)で1000~10000であることが好ましく、さらに好ましくは1500~8000である。ポリマーの数平均分子量が前記下限値未満であると耐熱性が低下する場合があります、前記上限値を超えるとポリマーの感度が低下する場合があります。数平均分子量は、ポリマーを合成する際のモノマー添加量、重合開始剤量、反応温度などを調整することにより制御することができる。また、分散度(M_w/M_n)についても特に限定されないが、好ましくは、1.0より大きく2.0以下であり、特に好ましくは1.1~1.8である。分子量分布が前記上限値を超えると、溶解コントラストに影響して解像度が低下することがある。前記下限値以下のポリマーは理論的に合成不可能な領域である。なお、前記数平均分子量及び分子量分布は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定によりポリスチレン標準物質を用いて作成した検量線をもとに計算されたものである。GPC測定はテトラヒドロフランを溶出溶媒として使用し、流量1.0ml/分、カラム温度40℃の条件で実施した。本体:TOSOH製HLC-8020、検出器:TOSOH製HLC-8020に内蔵のRI検出器、分析用カラム:昭和電工製SHODEX KF-802/1本、KF-803/1本、KF-805/1本、をそれぞれ使用した。

【0014】続いて本発明のポリマーの重合方法について説明する。本発明の組成のポリマーは、ラジカル重合、イオン重合により合成することができるが、フォトレジストの特性をいっそう向上させるためには、ATRP法(リビングラジカル重合法)により合成することが好ましい。ATRP法は、リビングアニオン重合と同様に分子量分布の狭いポリマーの生成が可能である。リビングアニオン重合では微量の水分等の不純物混入防止の管理が重要かつ煩雑であるのに対して、ATRP法は、通常の脱酸素操作程度で良好な反応が継続できるという簡便さから、工業化等のスケールアップにおいて非常に有利である。本発明のポリマーの重合法としてATRP法を用いる場合、一般的なATRP法の開始剤や触媒が使用できる。例えば開始剤としては、2-ブロモイソブテン酸エチルや2-ブロモエチルベンゼンなどの臭化物、ベンジルクロライド、ジクロロアセトフェノンなどの塩化物が挙げられる。触媒としては、塩化第一銅、臭化第一銅の他、ルテニウム2+、ニッケル2+および鉄2+錯体が使用できる。触媒の溶媒に対する溶解性が問題になる時は、適切な配位子を組合せることで良好な溶

解性が得られる。代表的な配位子としては、2, 2'-ビビリジル、4, 4'-ジヘキシル-2, 2'-ビビリジル、4, 4'-ジテートブチル-2, 2'-ビビリジル、1, 1, 4, 7, 7-ペンタメチルジエチレントリアミンなどが挙げられる。またルテニウム2+錯体を使用する場合は、トリイソプロポキシアルミニウムなどのルイス酸の併用が好ましい。

【0015】本発明のポリマーの合成反応においては、必要に応じて溶媒を使用することができる。溶媒の種類は特に限定されないが、原料モノマー及びポリマーを溶解し、連鎖移動、不均化等の停止反応を促進しないものであれば使用可能である。例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド（DMSO）、トルエン、PGMEA、乳酸エチル、シクロヘキサノンなどを使用することができる。反応時に仕込んだモノマー類を100%反応させるのは困難であるが、残存モノマーは再沈殿、透析などの精製操作で除去可能である。また、（必要に応じて、）吸着剤やイオン交換樹脂などのカラムを通して、金属不純物を除去しておくことが化学増幅型フォトレジスト用ポリマーとしてはより好ましい。

【0016】次に、本発明の化学増幅型フォトレジスト組成物（以下、「組成物」という）について説明する。本発明の組成物は、前記ポリマーに、光の作用により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」という）、およびポリマーと光酸発生剤とを溶解する溶媒（以下、「溶媒」という）を必須成分として配合してなるものである。本発明の組成物をフォトレジストとして使用した場合、光の照射により光酸発生剤が酸を発生し、この酸の作用により、ポリマーに脱保護反応が起こる。具体的には、Aユニットのシクロヘキシル基、Bユニットの2-メチルアダマンチル基、さらにCユニット成分を共重合させている場合はCユニットのR₁（R₁が水素原子の場合は除く）が酸の作用により脱離する。脱保護が起こった部分のポリマーは、後の現像工程においてアルカリ現像液に溶解し、脱保護反応が起こらなかった部分のポリマーとの間に明確な溶解速度差を生ずることで、目的とするパターンを現像により得ることができる。

【0017】（Y）光酸発生剤

本発明の組成物で用いられる光酸発生剤としては特に限定されないが、スルホニウム塩誘導体[スルホン酸エステル（1, 2, 3-トリ（メチルスルホニルオキシ）ベンゼンなどのアリールアルカンスルホネート（特にC₆₋₁₀アリールC₁₋₂アルカンスルホネート）；2, 6-ジニトロベンジルトルエンスルホネート、ベンゾイントシレートナドノアリールベンゼンスルホネート（特にベンゾイル基を有していてもよいC₆₋₁₀アリールトルエンホスホネート）；2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチルトルエンスルホネートなどのアラルキ

ルベンゼンスルホネート類（特にベンゾイル基を有していてもよいC₆₋₁₀アリールC₁₋₂アルキルトルエンスルホネート）；ジフェニルスルホンなどのジスルホン酸；ルイス酸塩（トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン、トリフェニルスルホニウムメタンスルホニルなどのトリアリールスルホニウム塩（特にトリフェニルスルホニウム塩）など）など）、ホスホニウム塩誘導体、ジアリールハロニウム塩誘導体[ジアリールヨードニウム塩（ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートなど）などのルイス酸塩など]、ジアゾニウム塩誘導体（p-ニトロフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェートなどのルイス酸塩など）、ジアゾメタン誘導体、トリアジン誘導体などが例示できる。特に、ルイス酸塩（ホスホニウム塩などのルイス酸塩）が好ましい。

【0018】光酸発生剤の配合量は特に限定されないが、前記ポリマー100重量部に対して、1~20重量部であることが好ましく、さらに好ましくは1~10重量部である。これにより、組成物の感度・解像度が良好になる。光酸発生剤の配合量が前記下限値未満であるとポリマーの脱保護反応が進行しにくくなるため像が充分に形成されないことがある。一方、前記上限値を越えると脱保護反応が急速に進行するようになるため、現像時にポリマーが溶解しやすくなり、像を形成しにくくなり、光酸発生剤を含有したポリマーの融点が低くなるために耐熱性が低下する原因になることがある。

【0019】（Z）溶媒

本発明の組成物に配合される溶媒としては、前記ポリマーと光酸発生剤とを溶解するものであれば特に限定されないが、水、アルコール類、グリコール類、セロソルブ類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、炭化水素類などを挙げることができ、具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、メトキシエチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトンなどが挙げられる。これらの中でも、溶解性、塗膜安定性、安全性、環境への影響、人体への影響、経済性の観点から、PGMEA、エトキシエチルプロピオネート、乳酸エチルが特に好ましい。これらは単独または2種以上混合して用いられる。

【0020】なお、本発明の組成物には、以上説明した成分のほかにも、必要により、酸化防止剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、密着性向上剤、溶解促進剤などの種々の添加剤を使用してもよい。

【0021】本発明のポリマーは、化学増幅型フォトレ

ジスト用ポリマーとして合成されるもので、2種類ないし3種類のユニットが適切な構成比率を有することにより、耐ドライエッチング性、耐熱性、溶解コントラスト（解像度）、感度を向上させることができた。また、ポリマーの合成法としてATRP法を用いることにより、これらの特性をさらに向上させることができたものである。

【0022】以下に、本発明の組成物の製造方法を説明する。まず、(X)ポリマーと(Y)光酸発生剤とを、(Z)溶媒に溶解する。その際、必要により、酸化防止剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、密着性向上剤、溶解促進剤などの種々の添加剤を添加してもよい。溶解は、上記の各成分を任意の順で溶解してもよい。通常、室温程度の温度条件下、各成分が十分溶解する時間（例えば6～12時間）、攪拌する事により溶解させる。溶解終了後、フィルター（ろ過精度が0.1μm以下のPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）フィルターなどが好ましい）などを利用して異物を除去し、あらかじめ異物、金属不純物などが除去された容器に充填、梱包して製品とする。充填する際は、クラス100以下のクリーンルーム内で、人間が関与しない自動充填装置などの機械を使用することが好ましい。また、ポリマーあるいは組成物については、必要により、金属不純物を除くために酸水溶液や純水などによる洗浄又はイオン交換樹脂による脱金属処理を行うことが可能である。

【0023】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0024】1. ポリマーの合成

（実施例1）シクロヘキシルメタクリレート（5g）、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（5g）、テトラヒドロフラン（THF）（23.3g）、および1-ブロモエチルベンゼン（0.925g）を、メカニカルスターラーを装着した三つ口丸底フラスコに仕込み、よく溶解させた後、アルゴンガスを吹き込み脱酸素した。その後、ニッケル錯体（ジプロモビス（トリブチルホスフィン））ニッケル（II）、0.312g）を添加し、昇温して還流を24時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存モノマー濃度から決定したモノマー反応率は、シクロヘキシルメタクリレート95%、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート97%であった。ヘキサンで再沈殿することにより粗製ポリマーを得た。粗製ポリマー中に残存する金属触媒は、ポリマーのTHF溶液を活性炭処理することで除去した。活性炭を添加したポリマーのTHF溶液は、半日攪拌後、濾過した。濾液をヘキサンに注ぎ込み、沈殿として発生したポリマーを濾過にて取り出し、40℃で減圧下1日乾燥して目的のポリマーを得た。本ポリマーの、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量=7800、分散度=1.59であった。ポリマー中の成分比率は、 $a/(a+b$

$+c)=0.58$ 、 $b/(a+b+c)=0.42$ であった。

【0025】（実施例2）シクロヘキシルメタクリレート（5g）、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（5g）、THF（39g）、及びアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（0.3g）をメカニカルスターラーを装着した三つ口丸底フラスコに仕込み、よく溶解させた後、アルゴンガスを吹き込み脱酸素した。その後、昇温し、還流を6時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存モノマー濃度から決定したモノマー反応率は、シクロヘキシルメタクリレート95%、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート97%であった。ヘキサンで再沈殿し、40℃で減圧下1日乾燥して目的のポリマーを得た。本ポリマーの、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量=5350、分散度=1.39であった。ポリマー中の成分比率は、 $a/(a+b+c)=0.58$ 、 $b/(a+b+c)=0.42$ であった。

【0026】（実施例3）シクロヘキシルメタクリレート（5g）、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（5g）、ブチルアクリレート（2g）、テトラヒドロフラン（THF）（23.3g）、および1-ブロモエチルベンゼン（0.925g）を、メカニカルスターラーを装着した三つ口丸底フラスコに仕込み、よく溶解させた後、アルゴンガスを吹き込み脱酸素した。その後、ニッケル錯体（ジプロモビス（トリブチルホスフィン））ニッケル（II）、0.312g）を添加し、昇温して還流を24時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存モノマー濃度から決定したモノマー反応率は、シクロヘキシルメタクリレート95%、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート97%、ブチルアクリレート98%であった。これをヘキサンで再沈殿することにより粗製ポリマーを得た。組成ポリマー中に残存する金属触媒は、ポリマーのTHF溶液を活性炭処理することで除去した。活性炭を添加したポリマーのTHF溶液は、半日攪拌後、濾過した。濾液をヘキサンに注ぎ込み、沈殿として発生したポリマーを濾過にて取り出し、40℃で減圧下1日乾燥して目的のポリマーを得た。本ポリマーの、GPCにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量=8000、分散度=1.78であった。ポリマー中の成分比率は、 $a/(a+b+c)=0.44$ 、 $b/(a+b+c)=0.32$ 、 $c/(a+b+c)=0.24$ であった。

【0027】（実施例4）シクロヘキシルメタクリレート（5g）、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート（5g）、テトラヒドロフラン（THF）（23.3g）、および1-ブロモエチルベンゼン（0.925g）を、メカニカルスターラーを装着した三つ口丸底フラスコに仕込み、よく溶解させた後、アルゴンガスを吹き込み脱酸素した。その後、ニッケル錯体（ジプロモビス（トリブ

チルホスフィン)) ニッケル(II)、0.312g)を添加し、昇温して還流を24時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存モノマー濃度から決定したモノマー反応率は、シクロヘキシルメタクリレート95%、2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート97%であった。その後、ブチルアクリレート(2g)を添加し、さらに昇温して還流を24時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存ブチルアクリレート濃度から反応率は、95%であった。これをヘキサンで再沈殿することにより粗製ポリマーを得た。組成ポリマー中に残存する金属触媒は、ポリマーのTHF溶液を活性炭処理することで除去した。活性炭を添加したポリマーのTHF溶液は、半日攪拌後、濾過した。濾液をヘキサンに注ぎ込み、沈澱として発生したポリマーを濾過にて取り出し、40℃で減圧下1日乾燥して目的のポリマーを得た。本ポリマーの、GPCにより測定したポリステレン換算の数平均分子量=9800、分散度=1.85であった。ポリマー中の成分比率は、 $a/(a+b+c)=0.44$ 、 $b/(a+b+c)=0.32$ 、 $c/(a+b+c)=0.24$ であった。

【0028】(比較例1)2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート(5g)、ブチルアクリレート(5g)、THF(39g)、及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(0.3g)をメカニカルスターラーを装着した三つ口丸底フラスコに仕込み、よく溶解させた後、アルゴンガスを吹き込み脱酸素した。その後、昇温し、還流を6時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存モノマー濃度から決定したモノマー反応率は、2-メチル-2-アダムンチルメタクリレート97%、ブチルアクリレート95%であった。これをヘキサンで再沈殿し、40℃で減圧下1日乾燥して目的のポリマーを得た。本ポリマーの、GPCで測定したポリステレン換算の数平均分子量=9000、分散度=2.8であった。ポリマー中の成分比率は、 $b/(a+b+c)=0.36$ 、 $c/(a+b+c)=0.64$ であった。

【0029】(比較例2)シクロヘキシルメタクリレート(5g)、ブチルアクリレート(5g)、THF(39g)、及びアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)(0.3g)をメカニカルスターラーを装着した三つ口丸底フラスコに仕込み、よく溶解させた後、アルゴンガスを吹き込み脱酸素した。その後、昇温し、還流を6時間続けた。ガスクロマトグラフィーで測定した残存モノマー濃度から決定したモノマー反応率は、シクロヘキシルメタクリレート95%、ブチルアクリレート98%であった。これをヘキサンで再沈殿し、40℃で減圧下1日乾燥して目的のポリマーを得た。本ポリマーの、GPCで

測定したポリステレン換算の数平均分子量=8500、分散度=2.52であった。ポリマー中の成分比率は、 $a/(a+b+c)=0.42$ 、 $c/(a+b+c)=0.58$ であった。

【0030】実施例で得られたポリマーについて、GPCによる数平均分子量及び分子量分布測定、NMR分析を行なった。実施例1と2については、GPCチャートを図1に、NMRチャートを図2に示した。

【0031】2. 組成物の評価

(1) 組成物の調製

実施例及び比較例で得られたポリマー10重量部を、70重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させた後、光酸発生剤として0.2重量部のトリフェニルスルホニウムトリフレートを加えて十分溶解させた。これをPTFE製フィルター(ろ過精度0.1 μ m)を用いてろ過した。

【0032】(2) フォトレジスト性能の評価

(2-1) 感度($E_{0.5}$)

調整した組成物をシリコンウエハー上に、ブリベーク後の膜厚が0.5 μ mになるようにスピンコーターにより塗布した後、ホットプレートにて140℃で90秒間ブリベークした。その後、ISI社製ArFエキシマレーザー照射装置(レンズ開口数0.60、露光波長193nm)により種々の線幅を持つテストレチクル(マスク)を介して露光した。ついで、ホットプレートにて140℃で90秒間露光後ベーク(PEB)を行った後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液により、23℃で60秒間バドル現象した。その後水洗、乾燥し、ポジ型パターンを得た。その際、線幅0.18 μ mのラインアンドスペースパターン(ラインとスペースの比は1対1)を1対1の線幅に形成することができる露光量を感度($E_{0.5}$)とした。

(2-2) 解像度

(2-1)で得られた感度に相当する露光量で露光したときに解像される最小のフォトレジストパターンの寸法を解像度とした。

(2-3) $\tan \theta$

横軸に露光量(mJ/cm^2)、縦軸に組成物のアルカリ溶解速度(nm/s)をとり、種々の露光量に対するアルカリ溶解速度をプロットした識別曲線(discrimination curve)を作成した。この曲線の変曲点付近における傾きを正接($\tan \theta$)で表した。

【0033】(2-1)~(2-3)の測定結果を表1に示した。

【表1】

使用したポリマー		解像度 (nm)	EOP (mJ/cm ²)	tan θ (-)
実施例5	実施例1	130	5.4	27.6
実施例6	実施例2	140	5.8	13.0
実施例7	実施例3	130	6.2	22.5
実施例8	実施例4	130	5.8	25.4
比較例3	比較例1	160	15.2	8.5
比較例4	比較例2	180	25.0	5.2

【0034】実施例1～2はA、Bの2種類のモノマーユニット、実施例3～4はA、B、Cの3種類のモノマーユニットをそれぞれ使用して共重合させたポリマーであり、各モノマーユニットの比率は適正であり数平均分子量や分散度は好ましいものであった。そして、これらのポリマーを用いた実施例5～8の組成物は、感度、解像度とも優れたものとなった。特に、実施例1、3、4はATRP法によりポリマーを合成したので、さらに解像度が向上した。一方、比較例1はA、Cの2種類のモノマーユニット、比較例2はB、Cの2種類のモノマーユニットをそれぞれ使用して共重合させたポリマーであり、これらのポリマーを用いた比較例3、4の組成物はいずれも感度、解像度に劣るものであった。

10* 【0035】

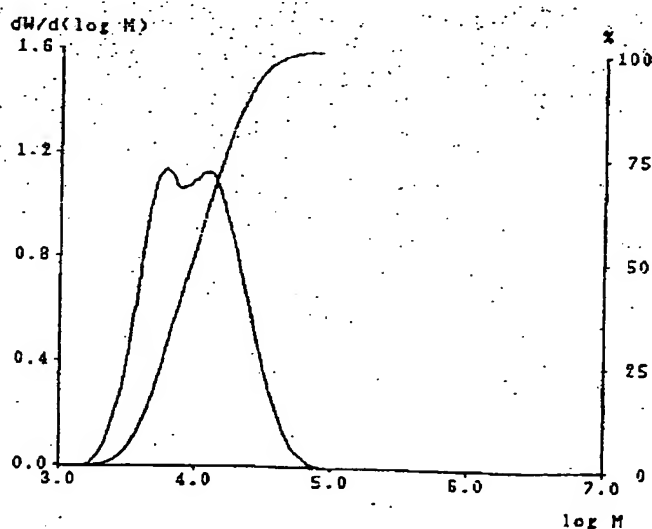
【発明の効果】本発明は、一般式(1)で示される構造を有する化学増幅型フォトレジスト用ポリマーおよびこれを用いたフォトレジスト用組成物であり、本発明の組成物はその感度と解像度に優れたものである。従って本発明は、ArFエキシマ光用の化学増幅型フォトレジスト用ポリマーおよびこれを用いたフォトレジスト用組成物として有用である。

【図面の簡単な説明】

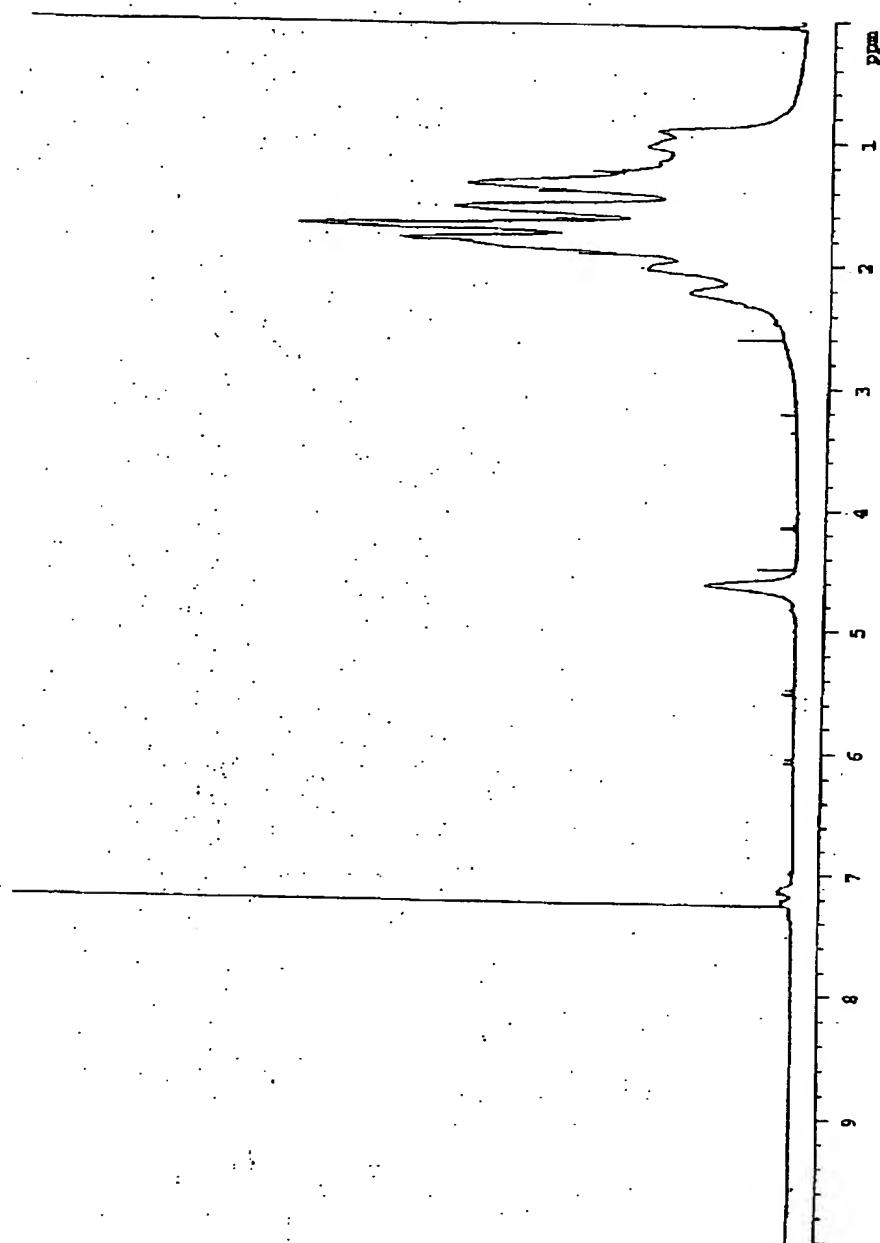
【図1】 実施例1で得られたポリマーのGPCチャート

【図2】 実施例1で得られたポリマーのNMRチャート

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB14 CB41 CB55 CB56
CC03 FA17
4J100 AL03R AL08P AL08Q AL08R
BA04R BA11R BC03R BC04P
BC08R BC09Q BC53R CA05
DA00 DA01 JA38